Aula

4

EQUILÍBRIO ÁCIDO - BASE

METAS

Apresentar as teorias ácido-base;
apresentar o processo de auto-ionização da água;
apresentar o cálculo para determinação do pH;
apresentar o equilíbrio ácido-base poliprótico.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
entender as teorias ácido-base;
compreender a auto-ionização da água e a escala de pH;
identificar ácidos e bases de acordo com a sua força;
determinar o pH de ácidos e bases;
entender a formação da solução tampão e calcular seu pH.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de equilíbrio químico.

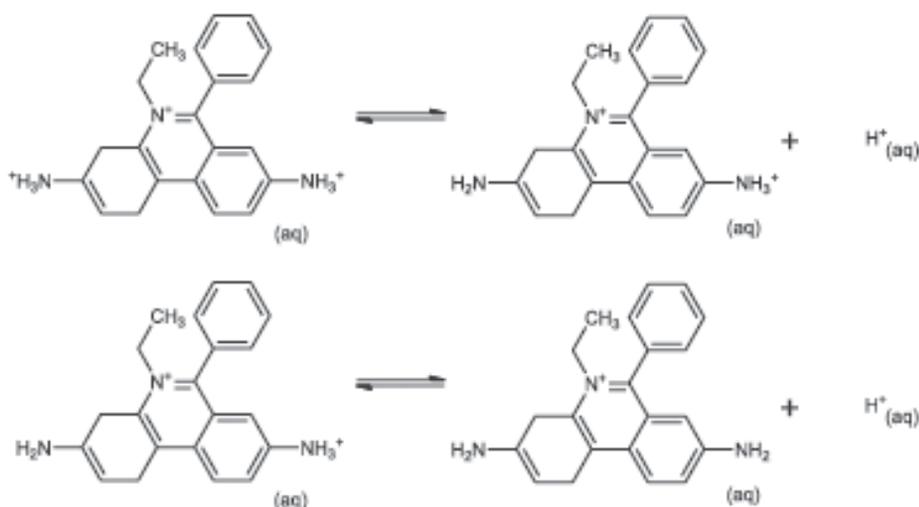



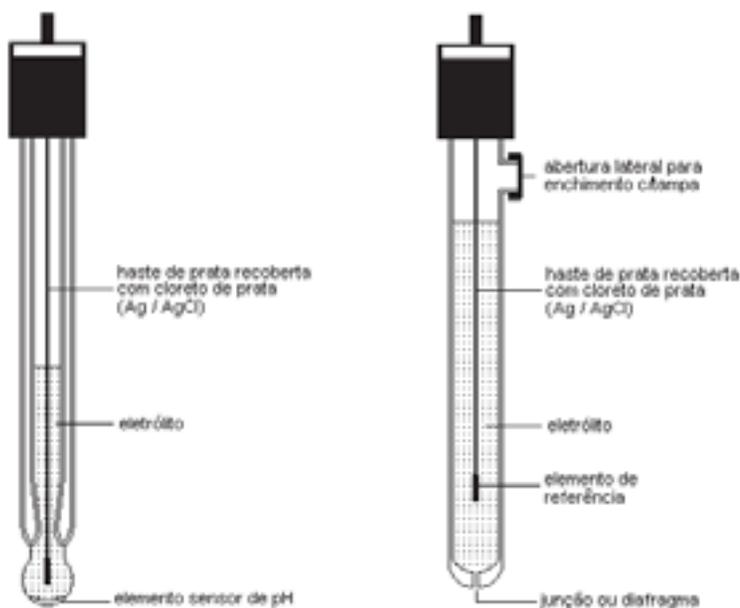
Figura 1. *Equilíbrios ácido-base de Bronsted-Lowry do sistema Etídeo (CAS 1239-45-8)*

A figura apresenta os equilíbrios ácido-base de Bronsted do brometo de etídeo (EtBr). Este composto é derivado da fenantridina e é bastante utilizado em laboratórios de biologia molecular para corar ácidos nucléicos (Fonte: http://www.scielo.br).

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado o conceito de equilíbrio químico, descrito a constante de equilíbrio e postulada a lei de ações das massas. Ainda foram definidos equilíbrio químico do ponto de vista cinético e termodinâmico e descritos o principio de Lê Châtelier e os fatores que afetam o equilíbrio químico. Por fim, foram definidos eletrólitos, atividade e coeficiente de atividade.

Ácidos e bases são importantes em inúmeros processos químicos que ocorrem ao nosso redor, desde industriais até biológicos e, desde reações no laboratório até aquelas em nosso ambiente. Nesta aula examinaremos os ácidos e as bases monopróticos e polipróticos, observando como eles são identificados e caracterizados do ponto de vista de vários estudiosos. Além disso, seu comportamento será considerado em termos de equilíbrios químicos nos quais eles participam. Em todas as reações ácido-base em meio aquoso sempre existirá o par ácido-base conjugado e a auto-ionização da água, K_w. Uma solução formada pelo ácido e sua base conjugada é a solução tampão que possui propriedades biológicas e ambientais importantes. A força dos ácidos e das bases expressa pelas constantes de ionização também é estudada bem como a maneira de expressar a concentração dos íons H^+ e OH^- na solução.

Ao final da aula você deverá ser capaz de identificar ácidos e bases, expressar a concentração dos íons presentes em solução através do pH, entender a química do sistema tampão e calcular seu pH.

"pH" é um termo que expressa a intensidade da acidez ou alcalinidade de um meio. Do ponto de vista analítico, o pH é um dos parâmetros mais importantes na determinação da maioria das espécies químicas de interesse tanto da análise de águas potáveis como na análise de águas residuárias. A determinação do pH é feita eletrometricamente, com a utilização de um potenciômetro e eletrodos. À esquerda, eletrodo de vidro; à direita, eletrodo de referência, utilizado nas determinações potenciométricas de pH e potencial de oxi-redução (Fonte: http://www.dec.ufcg.edu.br).

Estudantes em aula prática de determinação do pH de diversas substâncias (Fonte: http://quimicomania.blogspot.com).

TEORIAS ÁCIDO-BASE

As teorias ácido-base são um conjunto de conhecimentos organizados que procuram explicar e interpretar os fenômenos ou acontecimentos que os envolvem. Foram surgindo como uma generalização da precedente, não se contrapondo frontalmente, o que é interessante. Cada uma abarca um universo próprio de reações químicas que vai se ampliando, procurando abranger cada vez mais os fenômenos conhecidos, e cada teoria antiga vai se tornando um caso particular da nova. As principais são:

a) Teoria de Arrhenius: na década de 1880, o químico sueco Svante Arrhenius, como parte da sua teoria da dissociação eletrolítica, ligou o comportamento ácido com a presença de íons H^+ e o comportamento básico com a presença de íons OH^-. Segundo Arrhenius, ácidos e bases são substâncias que, quando em solução aquosa, aumentam a concentração de íons H^+ e OH^-, respectivamente. Apesar de restrita a soluções aquosas, essa teoria foi muito importante, pois além de dar conta de um grande número de fenômenos já conhecidos, provocou o desenvolvimento de várias linhas de pesquisa, inclusive contribuindo para estabelecer as bases científicas da química analítica tais como aplicação da lei de ação das massas a equilíbrios iônicos, a equação de Nernst, que relaciona a força eletromotriz das pilhas com a concentração dos íons (Nernst, 1888-1889); o efeito tampão (Fernbach, 1900); o primeiro estudo quantitativo de um indicador (Friedenthal, 1904); o conceito de pH (Sørensen, 1909) etc.

b) Teoria dos sistemas solventes: começou a ser desenvolvida em 1905 por E.C. FranKlin, principalmente para a amônia (NH_3) líquida, por generalização da teoria de Arrhenius. Essa teoria considera que todo solvente sofre uma **auto-ionização**, gerando um cátion (ácido) e uma base (ânion).

solvente = cátion + ânion

Ácido é tudo que faz aumentar a concentração do cátion característico do solvente e base é o que aumenta a concentração do ânion característico.

c) Teoria protônica (Bronsted-Lowry): em 1923, o químico dinamarquês Johannes Bronsted e o químico inglês Thomas Lowry propuseram uma definição mais geral de ácidos e bases. O conceito deles é baseado no fato de que as reações ácido-base envolvem transferência de íons H^+ de uma substância para outra. Segundo essa teoria, ácido é um doador de prótons e base, um receptor de prótons. Em outras palavras, uma substância pode funcionar como um ácido apenas se outra substância se comportar simultaneamente como uma base. Algumas substâncias podem agir como ácido em certa reação e como base em outras, como a água por exemplo. Essas substâncias são chamadas de anfóteras.

d) Teoria de Lux: proposta por H. Lux em 1939 é, em sua forma, semelhante à teoria protônica, considerando o ânion óxido (O^{2-}) a entidade transferida. Ácido é um receptor de O^{2-} e base, um doador. Essa teoria mostrou-se bastante útil para tratar de reações envolvendo líquidos iônicos (sais e óxidos fundidos) que ocorrem na metalurgia, na fabricação de vidro e cerâmica, nos sistemas geoquímicos etc.

e) Teoria de Usanovich: em 1939, o químico soviético M. Usanovich apresentou uma teoria que pretendia generalizar todas as teorias existentes. Definia ácido como a espécie que reage com a base para formar sais, doando cátions ou aceitando ânions ou elétrons, e base como a espécie que reage com o ácido para formar sais, doando ânions ou elétrons ou combinando-se com cátions. Apesar de constar por algum tempo em vários textos, e ser eventualmente mencionada, praticamente não gerou nenhuma linha de pesquisa.

f) Teoria ionotrópica: é uma generalização das teorias protônica, dos sistemas solventes e de Lux proposta por I. Lindqvst e V. Gutmann em 1954. Essa teoria praticamente não gerou nenhuma nova linha de pesquisa (problemas, previsões etc.). Seus próprios autores fizeram posteriormente contribuições valiosas para o desenvolvimento da teoria eletrônica.

g) Teoria eletrônica de Lewis: como conseqüência de sua teoria do par eletrônico para explicar as ligações químicas, G.N. Lewis propôs uma teoria ácido-base em 1923 que enfatiza o par de elétrons compartilhado. Considerava que ácido (A) é toda espécie química capaz de receber um par eletrônico e que base (B) é aquela capaz de doar um par eletrônico. A vantagem da teoria de Lewis é que ela permite tratar maior variedade de reações, incluindo aquelas que não envolvem transferência de próton, como reações ácido-base.

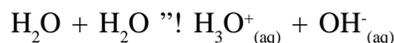
$$H^+_{(aq)} + :OH^-_{(aq)} \text{ ”! } H_2O$$

O íon H^+, que é simplesmente um próton sem nenhum elétron de valência, liga-se fortemente à água formando o íon hidrônio, H_3O^+. Por essa razão ele é normalmente usado para expressar a forma predominante de H^+ nos livros didáticos. Durante essa aula usaremos as duas formas para representar o cátion de forma que possamos nos familiarizar com os mesmos.

AUTO-IONIZAÇÃO DA ÁGUA

Uma das mais importantes propriedades químicas da água é a sua habilidade em agir tanto como ácido de Bronsted quanto como base de

Bronsted. Independentemente dos equilíbrios existentes em solução aquosa, resultantes dos solutos dissolvidos, sempre ocorre um equilíbrio químico evolvendo as moléculas do próprio solvente, a água. Chamamos esse processo de auto-ionização da água.

$$H_2O + H_2O \text{ ”! } H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Como a auto-ionização é um processo em equilíbrio, podemos escrever a seguinte expressão da constante de equilíbrio:

$$Keq = [H_3O^+] [OH^-]$$

Esta constante de equilíbrio tem o símbolo $\mathbf{K_W}$ e é conhecida como a **constante de ionização da água**. A 25ºC, o K_w é igual a 1,0 x 10-14. Então:

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

A importância do produto iônico da água reside no fato de que seu valor pode ser considerado como constante, não só em água pura como também em soluções aquosas diluídas. Isto significa que a concentração dos íons da água não pode variar independentemente. Se uma aumenta a outra deve diminuir, pois K_W tem que permanecer constante.
Simplificando:
Em soluções Neutras $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M
Em soluções Ácidas $[H^+] > [OH^-]$ ou $[H^+] > 10^{-7}$ M e $[OH^-] < 10^{-7}$ M
Em soluções Básicas $[H^+] < [OH^-]$ ou $[H^+] < 10^{-7}$ M e $[OH^-] > 10^{-7}$ M

ESCALA DE PH

As concentrações de H^+ ou OH^- nas soluções aquosas podem variar entre limites muito largos, como por exemplo, de 1 a 10^{-14} mol/L. Para evitar o uso incômodo de numerosas decimais, **Sørensen** (1909) introduziu a escala de pH (o “p” usado em pH, pOH, pK_w etc originou-se da palavra alemã potenz, a qual significa força no sentido do expoente) que é definido como:

$$pH = - \log [H^+]$$

De modo similar tem-se para a concentração de OH^-:

$$pOH = - \log [OH^-]$$

Sabendo que $K_w = [H^+] [OH^-]$ e aplicando o logaritmo, temos:

$$- \log K_w = - \log [H^+] [OH^-]$$
$$pK_w = pH + pOH$$

Como a 25ºC $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$, temos:

$$pH + pOH = 14{,}00$$

A figura 1 ilustra a escala de pH e pOH. Note que estas são opostas. Ainda nesta figura estão marcados o pH e pOH de algumas soluções encontrada no nosso dia a dia.

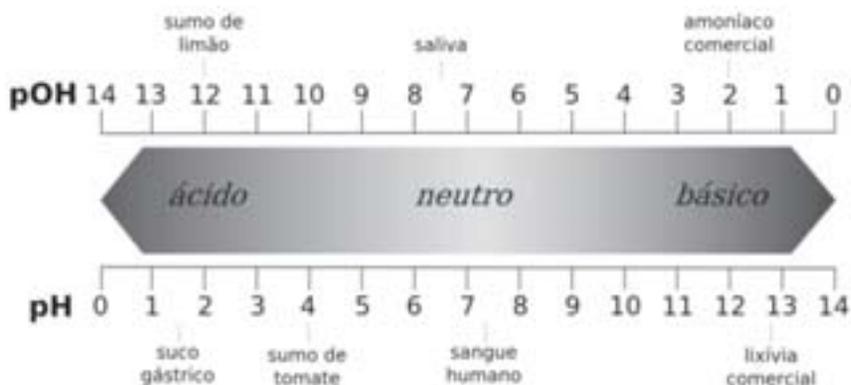



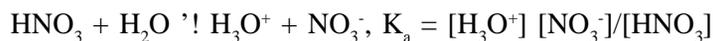
Figura 1. Escala de pH e pOH.

FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

Sabemos que as propriedades dos ácidos e das bases são decorrentes da presença dos íons H_3O^+ e OH^-, respectivamente, em suas soluções. Quanto maior a eficiência com que um ácido produz H_3O^+, e uma base produz OH^-, maior será sua força. Os ácidos e as bases fortes são eletrólitos fortes, existindo em solução aquosa inteiramente como íons. Essa eficiência em produzir íons H_3O^+ e OH^- será numericamente traduzida por uma constante de equilíbrio, a constante de dissociação. A força de um ácido, sua capacidade em doar prótons e produzir íons H_3O^+, é quantificada pela constante de equilíbrio de dissociação, simbolizada por $\mathbf{K_a}$.

Para os ácidos fortes como HCl, HNO_3, $HClO_4$, a tendência em doar prótons é tão elevada que o equilíbrio se encontra quase que totalmente deslocado no sentido dos produtos, o de formação de íon H_3O^+. A reação inversa é de magnitude desprezível e como em termos práticos a reação ocorre

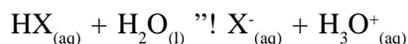
num único sentido, pode-se dizer que não existe equilíbrio, ou então que ocorre equilíbrio com constante K_a infinita.

$$HNO_3 + H_2O \text{ ’! } H_3O^+ + NO_3^-,\ K_a = [H_3O^+]\,[NO_3^-]/[HNO_3]$$

A mesma abordagem é aplicada ao se tratar de bases fortes e fracas, porém a constante será de dissociação básica, $\mathbf{K_b}$.

$$NH_3 + H_2O \text{ ’! } NH_4^+\ OH^-,\ K_b = [NH_4^+]\,[OH^-]/[NH_3]$$

5. Ácidos e bases conjugadas

De acordo com a teoria de Bronsted-Lowry, em qualquer equilíbrio ácido-base, as reações direta e inversa envolvem transferência de próton. Considere o equilíbrio:

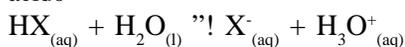
$$HX_{(aq)} + H_2O_{(l)} \text{ ”! } X^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

Na reação direta, o ácido HX doa um próton para a base H_2O para formar os íons X^- e H_3O^+ e na reação inversa o íon H_3O^+ doa um próton para o íon X^-, logo H_3O^+ é o ácido e X^- é a base. Um ácido e uma base como HX e X^-, que diferem apenas na presença ou ausência de um próton, são chamados par ácido-base conjugado. Cada ácido tem uma base conjugada e toda base tem um ácido conjugado.

ácido conjugado

base conjugada

base

ácido

$$HX_{(aq)} + H_2O_{(l)} \text{ ”! } X^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

RELAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE UM ÁCIDO E A DE SUA BASE CONJUGADA

Podemos exprimir matematicamente esta dependência por meio da constante de ionização da água K_W.

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Onde K_a é a constante de ionização de um ácido fraco e K_b a constante de ionização da sua base conjugada. Quando o valor de K_a diminui, o valor de K_b deve aumentar, pois o produto das duas é constante (numa certa temperatura). Elas podem ser representadas pela notação pK_a e pK_b, que significam $-\log K_a$ e $-\log K_b$, respectivamente.

DETERMINAÇÃO DO pH

O pH de uma solução pode ser determinado, aproximadamente , mediante o uso de um indicador, uma substância cuja cor se altera dentro de uma faixa conhecida de pH. Método mais preciso de medir o pH é o pHmetro.

CÁLCULO DO PH

O pH de soluções de ácidos e bases fortes pode ser calculado diretamente a partir das próprias concentrações analíticas do ácido forte, Ca, ou da base forte, Cb porque um ácido forte produz efetivamente todo H_3O^+ que sua concentração molar prediz, e o mesmo ocorre com a base forte. O cálculo direto para solução muito diluída de ácido ou base partir das próprias concentrações analíticas pode levar a resultados errados no pH. Quando a solução de ácido ou base forte estiver no intervalo 10^{-6}-10^{-8}, a cálculo do pH deve ser feito considerando a contribuição de H_3O^+ ou OH^- da auto-ionização da água.

Tabela 1: Cálculos de pH para ácidos e bases fortes

Concentração (mol/L)	pH
Alta ($\geq 10^{-6}$)	Basta calcular pela $[H^+]$ ou $[OH^-]$ do ácido ou da base
Baixa ($\leq 10^{-8}$)	pH=7,00
$\approx 10^{-6}$ - 10^{-8}	Computar a ionização da água

A maioria das substâncias ácidas é fraca e, consequentemente, ioniza-se apenas parcialmente em soluções aquosas. A concentração de íons H_3O^+ em uma solução de ácido fraco de concentração analítica Ca é obtida pela resolução da equação simplificada:

$$[H_3O^+] = (Ca\ K_a)^{1/2}$$

De maneira análoga, a concentração de OH^- pode ser calculada por:

$$[OH^-] = (Ca\ K_b)^{1/2}$$

ÁCIDOS POLIPRÓTICOS E BASES POLIÁCIDAS

Muitos ácidos têm mais de um hidrogênio ionizável. São os ácidos polipróticos, substâncias ou íons capazes de doar dois ou mais prótons. As bases poliácidas são substâncias ou íons capazes de receber dois ou mais prótons. A ionização desses ácidos e bases ocorre em etapas e assim sendo eles possuem duas ou mais constantes de ionização.

PARA UM ÁCIDO DIPRÓTICO

H_2A ”! $H_3O^+ + HA^-$, $K_{a1} = [H_3O^+]\ [HA^-]/[H_2A]$

HA^- ”! $H_3O^+ + A^{-2}$, $K_{a2} = [H_3O^+]\ [A^{2-}]/[HA^-]$

A constante de dissociação dá a extensão da ionização e quanto maior o valor de K_1 em relação a K_2 menor será a extensão da segunda ionização.

PARA UM ÁCIDO TRIPRÓTICO

H_3A ”! $H_3O^+ + H_2A^-$, $K_{a1} = [H_3O^+]\ [H_2A^-]/[H_3A]$

H_2A^- ”! $H_3O^+ + HA^{2-}$, $K_{a2} = [H_3O^+]\ [HA^{2-}]/[H_2A^-]$

HA^{2-} ”! $H_3O^+ + A^{-3}$, $K_{a3} = [H_3O^+]\ [A^{3-}]/[HA^{2-}]$

Normalmente os valores das constantes de ionização sucessivas caem abruptamente; o que pode ser explicado pelo efeito do íon comum H_3O^+, isto é o H_3O^+ liberado na 1ª ionização inibe as demais ionizações. Como por exemplo, temos as constantes de ionização do ácido fosfórico, H_3PO_4: $K_{a1} = 5{,}9 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4{,}8 \times 10^{-13}$. Nestas condições pode-se considerar:

$$[H_3O^+]\ total = [H_3O^+](I) + [H_3O^+](II) + [H_3O^+](III)$$

$[H_3O^+]$ total H” $[H_3O^+](I)$

Dessa maneira, os ácidos polipróticos podem ser considerados monopróticos no cálculo do pH de suas soluções aquosas. O mesmo ocorre com as bases poliácidas, isto é, no cálculo do pOH de suas soluções aquosas são consideradas monoácidas.

SOLUÇÃO TAMPÃO

Uma solução tampão é uma solução que resiste às mudanças de pH quando pequenas quantidades de um ácido e base forte são adicionadas ou se a solução é diluída. Essa resistência é resultado do equilíbrio entre as espécies participantes do tampão. Uma solução tampão consiste de uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada ou de uma base fraca e seu ácido conjugado, em concentrações ou razões pré-determinadas. É justamente porque o tampão contém tanto espécies ácidas para neutralizar os íons OH^- quanto espécies básicas para neutralizar os íons H^+, que ele resiste às variações de pH. Entretanto, as espécies ácidas e básicas que constituem o tampão não devem consumir umas as outras pela reação de neutralização.

Os tampões têm um papel importante em processos químicos e bioquímicos nos quais é essencial para manutenção do pH. Nos processos biológicos o pH do sangue deve estar entre 7,37 e 7,45 para evitar acidose (baixo pH) e alcalose (alto pH); nos processos biogeoquímicos o pH da água muitas vezes determina seu comportamento químico; na indústria de alimentos ácidos e bases controlam acidez e alcalinidade de vários produtos alimentícios (aditivos).

Para que possamos entender o mecanismo de ação dessas soluções, vamos considerar o sistema tampão ácido acético/acetato de sódio. O ácido acético tem $K_a = 1,74 \times 10^{-5}$, o que significa dizer que ioniza-se muito pouco.

$$CH_3COOH_{(aq)} \text{ ”! } CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

A adição de um sal de acetato à solução fará com que a ionização do ácido acético seja ainda menor, devido ao efeito do íon comum (acetato), que deslocará o equilíbrio de dissociação do ácido acético no sentido de formação do mesmo, e não da ionização.

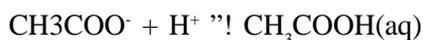
$$CH_3COONa \text{ ’! } CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

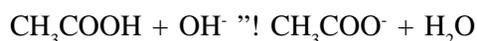
Na solução tampão, a principal contribuição para a concentração de íons acetato, a base conjugada do ácido acético, é proveniente do sal. Portanto, a ionização do ácido acético é negligenciável frente ao excesso de sal. Por isso, é possível reescrever a expressão da constante de equilí-

brio para o ácido acético, substituindo-se o termo $[CH_3COO^–]$ (que representa a base conjugada do ácido) por [Sal]:

$$K_a = [H^+] [Sal]/[CH_3COOH]$$

Se um ácido for adicionado a um tampão, ocorrerá uma elevação da concentração dos íons H^+ no meio (uma perturbação ao equilíbrio). De acordo com o princípio de Le Chatelier, essa perturbação será neutralizada pela base conjugada do tampão, restabelecendo o estado de equilíbrio, e o pH da solução irá variar pouco, conforme a reação:

$CH3COO^- + H^+$ ”! $CH_3COOH(aq)$

Se uma base for adicionada a um tampão, ocorrerá uma elevação da concentração dos íons $OH^–$ no meio, que será neutralizada pelo ácido acético do tampão, restabelecendo o estado de equilíbrio, e o pH da solução irá variar pouco, conforme a reação:

$CH_3COOH + OH^-$ ”! $CH_3COO^- + H_2O$

EQUAÇÃO DE HENDERSON-HASSELBACH

A equação central para tampões é a **equação Henderson-Hasselbach,** apenas uma forma rearranjada da expressão de equilíbrio de K_a.

$HA + H_2O$ ”! $H_3O^+ + A^-$, $K_a = [H_3O^+] [A^-]/[HA]$

Rearranjando, temos:

$$[H_3O^+] = K_a [HA]/[A^-]$$

Aplicando o logaritmo negativo, temos:

$$-\log [H^+] = - \log K_a - \log [HA]/[A^-]$$

Pela definição de pH, temos:

$$pH = pK_a + \log [A^-]/[HA]$$

ou

$$pH = pK_a + \log [C_b]/[C_a]$$

De forma análoga temos para base fraca e seu sal:

$$pOH = pK_b + \log [C_a]/[C_b]$$

Esta equação mostra que o pH de uma solução de um ácido fraco e sua base conjugada é controlado, em primeiro lugar, pela força do ácido (conforme o valor de pK_a). O controle “fino” do pH é então dado pelas quantidades relativas da base conjugada e do ácido.

Quando as concentrações da base conjugada e do ácido forem iguais na solução, a razão [base conjugada]/[ácido] é igual a 1. O log de 1 é 0 e então pH = pK_a. Se na solução houver mais base conjugada do que ácido, o pH será maior do que pK_a.

CAPACIDADE TAMPÃO

A quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada sem causar um grande aumento de pH é governada pela capacidade tamponante da solução. Esta capacidade se mede pela quantidade de ácido ou base forte requerida para variar o pH em uma quantidade específica: quanto maior esta quantidade, melhor será o tampão. A capacidade tampão será máxima quando o pH for igual a pK_a, ou seja, $[A^-] = [HA]$.

$$pH = pK_a + \log [A^-]/[HA]$$
$$pH = pK_a + \log 1$$
$$pH = pK_a$$

Quanto maior as quantidades do par ácido-base conjugado, a razão de suas concentrações, e, consequentemente, o pH maior a resistência do tampão às mudanças. Soluções tampão em que a relação Ca/Cb é maior que 10/1 ou menor que 1/10 apresentam baixa capacidade tampão. Assim, o intervalo de pH em que uma solução tampão é considerada suficientemente efetiva é:

$$[H_3O^+] = K_a\ 10/1 \qquad pH = pK_a - 1$$
$$[H_3O^+] = K_a\ 1/10 \qquad pH = pK_a + 1$$

A eficiência de uma solução tampão está condicionada a um intervalo de duas unidades de pH, cujos valores são: $pK_a \pm 1$.

CONCLUSÃO

Nesta aula, discutimos as principais teorias que explicam o comportamento ácido-base, o fenômeno de auto-ionização da água e o cálculo de pH para ácidos e bases fortes diluídos ou não, bem como para ácidos e bases fracas. O equilíbrio ácido-base poliprótico também é apresentado, sua ionização e o cálculo de pH. Um tampão é uma solução que resiste a variações de pH quando a ela são adicionados pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes. Sua capacidade tamponante máxima é quando o pH é igual ao pK_a.

RESUMO

As propriedades dos ácidos e das bases, segundo Arrhenius, devem-se aos íons H^+ e OH^- presentes nas soluções, respectivamente. A força de ácidos e bases está intimamente ligada a presença dos íons H^+ e OH^- em solução. Quando ácidos e bases existem em solução aquosa inteiramente como íons são chamados eletrólitos fortes e seu pH e pOH são calculados diretamente quando a concentração é razoavelmente alta (e" 10^{-6} M). Os ácidos e bases polipróticos podem ser considerados como monopróticos no cálculo do pH de suas soluções aquosas, pois os valores das constantes de ionização sucessivas caem abruptamente e a maior contribuição é dada pela 1° ionização. Uma solução tampão é capaz de resistir às mudanças de pH graças ao equilíbrio entre as espécies participantes do tampão. Quanto maior a resistência maior será a capacidade tamponante da solução. O pH de uma solução tampão é governado pela equação de Henderson-Hasselbalch.

ATIVIDADES

Ex1: Qual a concentração de OH^- numa solução de HCl $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como o HCl é um ácido forte, ou seja, este é completamente ionizado a concentração de H^+ será $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L.

$$\mathbf{K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}}$$

$$[1{,}0 \times 10^{-3}]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-11}\ \text{mol/L}$$

ATIVIDADES

Ex2: Calcule o pOH de uma solução de NaOH 5,0 x 10^{-2} mol/L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como o NaOH é uma base forte, ou seja, esta é completamente ionizado a concentração de OH^- será 5,0 x 10^{-2} mol/L.

$$[OH^-] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pOH = - \log [OH^-]$$

$$pOH = - \log [5,0 \times 10^{-2}] = 2 – \log 5,0 = 2 – 0,70 = 1,30$$

$$pH = 14 – pOH$$

$$pH = 14,00 – 1,30$$

$$pH = 12,70$$

ATIVIDADES

Ex3: O pH de uma solução é 4,67. Calcule a concentração de H^+ nessa solução.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

$$\mathbf{pH = - \log [H^+]}$$

$$4,67 = - \log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-4,67} = 10^{-4} \times 10^{0,33}$$

$$[H^+] = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

ATIVIDADES

Ex4: Calcule o pH e pOH de uma solução de HCl 1,0 x 10^{-7} mol/L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

As reações envolvidas são:

$$\mathbf{HCl\ '!\ H^+ + Cl^-}$$

$$\mathbf{H_2O = H^+ + OH^-}$$

Em soluções muito diluídas é preciso considerar a auto-ionização da água.

$$\mathbf{[H^+]\ [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}}$$

$$\mathbf{[H^+]_{H2O\ diss.} = [OH^-]_{H2O\ diss.} = x}$$

$$\mathbf{[H^+] = C_{HCl} + [H^+]_{H2O\ diss.} = C_{HCl} + x}$$

Substituindo na equação acima temos,

$$(C_{HCl} + x)\ (x) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$(1,0 \times 10^{-7} + x)\ (x) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$1,0 \times 10^{-7}\ x + x^2 = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + 1,0 \times 10^{-7}\ x - 1,0 \times 10^{-14} = 0$$

Resolvendo a equação de 2º grau temos,

$$x = 6,2 \times 10^{-8}\ \text{mol/L}$$

Como:

$$\mathbf{[H^+] = C_{HCl} + [H^+]_{H2O\ diss.} = C_{HCl} + x}$$

Então,

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} + 6,2 \times 10^{-8} = 1,62 \times 10^{-7}\ \text{mol/L}$$

Como **pH = - log [H⁺]:**

$$pH = -\log 1,62 \times 10^{-7} = 7 - 0,21 = 6,79$$

$$pOH = 14,00 - 6,79 = 7,21$$

A auto-ionização da água deve ser considerada nas soluções diluídas de ácidos ou bases com concentrações iguais ou menores que 10^{-6} mol/L.

ATIVIDADES

Ex5: Calcule o pOH de uma solução de ácido acético 0,10 mol/L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A ionização do HOAc é:

	HOAc	=	H^+	+ OAc^-
No inicio	0,10		0	0
Na reação	- x		+ x	+ x
No equilíbrio	0,10 - x		x	x

Como:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[OAc^-]}{[HOAc]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

Então,

$$\frac{(x)\,(x)}{(0,10 - x)} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$(0,10 - x)\, 1,75 \times 10^{-5} = x^2$$

$$1,75 \times 10^{-6}\, x + 1,75 \times 10^{-5}\, x = x^2$$

$$x^2 - 1,75 \times 10^{-5}\, x - 1,75 \times 10^{-6} = 0$$

Resolvendo a equação de 2º grau temos,

$$x = 1,26 \times 10^{-3}\ \text{mol/L} = [H^+]$$

Portanto,

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log [1,26 \times 10^{-3}] = 3 – 0,10 = 2,90$$
$$pOH = 14,00 – 2,90 = 11,10$$

Uma forma simplificada de resolver esse problema é fazendo uma aproximação desprezando x do denominador. Isto só pode ser feito se o erro for menor que 5%, ou seja, se a $[H^+]$ for menor do que 5% da concentração do ácido acético inicial (0,10 mol/L).

Considerando que x <<< 0,10, temos:

$$\frac{x^2}{0,10} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$x = 1,32 \times 10^{-3}$ mol/L

Como,

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log [1,32 \times 10^{-3}] = 3 - 0,12 = 2,88$$
$$pOH = 14,00 - 2,88 = 11,12$$

Cálculo do erro:

$$\%E = \frac{[H^+]}{C_{HAc}} \times 100 = \frac{1,32 \times 10^{-3}}{0,10} \times 100$$

%E = 1,32%

PRÓXIMA AULA

Aula 05: Princípios da análise volumétrica e titulometria ácido-base

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Calcule o pH e o pOH de uma solução de:
a) NaOH $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L
b) HCl $6,0 \times 10^{-5}$ mol/L
c) HBr $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L
d) KOH $3,0 \times 10^{-2}$ mol/L
e) $HClO_4$ $3,0 \times 10^{-2}$ mol/L
f)HNO_3 $8,4 \times 10^{-5}$ mol/L
2. Calcule o pH e o pOH de uma solução de acido acético 0,25 mol/L.
3. Calcule o pH e o pOH de uma solução de HCl $6,0 \times 10^{-8}$ mol/L.
4. Calcule a concentração de H^+ e OH^- quando:
a) pH= 5,5 e) pH = 4,5
b) pOH= 12,8 f) pOH = 1
c) pH = 7,0 g) pH = 0
d) pOH = 14 h) pOH = 10,3

5. Calcule o pH de uma solução tampão preparada pela dissolução de 20g de ácido acético 10,25 g de acetato de sódio. Dados: as massas atômicas em g/mol dos elementos H = 1, C = 12, O = 16, Na = 23. $K_a = 1,75 \times 10^{-6}$.
6. Determine o pH de uma solução anterior quando adicionamos 10 mL de HCl 0,15 mol/L.
7. Calcule o pH da solução tampão de 0,50 mol de amônia e 0,35 mol de cloreto de amônio. $pK_a = 9,24$.

REFERÊNCIAS

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 5 ed. EUA, 1994.
HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 5 ed. Rio de Janeiro, 2001.
OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**, v. 1 e 2, Ed. 3 ed. Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro, 1985.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.